

CONJUGATED POLYMERS CONTAINING DIHYDROPHENANTHRENE UNITS AND USE THEREOF**Patent number:** DE10337346**Publication date:** 2005-03-31**Inventor:****Applicant:** COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE)**Classification:**

- international: C08G61/02; C08G61/12; C08L65/00; H01L51/30;
C08G61/00; C08L65/00; H01L51/05; (IPC1-7):
C07B37/04; C07B49/00; C08G61/00; C07C25/00;
C07D471/12; C07D487/12; C07F5/02; C07F7/22;
C08G61/10; C08G73/00; C08G73/06; C09K11/06;
H01B1/12; H01L51/00

- european: C08G61/02; C08G61/12D; C08L65/00; H01L51/30D2;
H01L51/30D2B

Application number: DE20031037346 20030812**Priority number(s):** DE20031037346 20030812**Also published as:**

WO2005014689 (A3)

WO2005014689 (A2)

Report a data error here

Abstract not available for DE10337346

Abstract of corresponding document: **WO2005014689**

The invention relates to conjugated polymers containing novel structural units according to formula (1).
The inventive materials are characterized by increased efficiency and a longer service life when used in
polymer organic light emitting diodes.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 37 346 A1** 2005.03.31

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 37 346.2
(22) Anmeldetag: 12.08.2003
(43) Offenlegungstag: 31.03.2005

(51) Int Cl.⁷: **C08G 61/00**
C08G 61/10, C08G 73/00, C08G 73/06,
C07D 487/12, C07D 471/12, C07C 25/00,
C07F 5/02, C07F 7/22, C09K 11/06,
H01B 1/12, H01L 51/00
// C07B 37/04,49/00

(71) Anmelder:
Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929
Frankfurt, DE

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte,
65929 Frankfurt

(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Konjugierte Polymere enthaltend Dihydrophenanthren-Einheiten und deren Verwendung

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polymere, die neue Struktureinheiten gemäß Formel (I) enthalten. Die erfindungsgemäßen Materialien zeigen eine verbesserte Effizienz und eine höhere Lebensdauer bei Verwendung in einer polymeren organischen Leuchtdiode.

Beschreibung**Stand der Technik**

[0001] Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes, wenn auch einfaches, Produkt (eine kleine Anzeige in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Vor allem ist es hierbei erforderlich, Polymere für alle Emissionsfarben (Rot, Grün, Blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Farbsättigung, Effizienz, operative Lebensdauer, um die wichtigsten zu nennen) gerecht werden.

[0002] Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (sog. Full-Color-Displays) wurden bereits verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen Poly-Fluoren-Derivate, wie diese beispielsweise in EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 und WO 00/46321 offenbart werden, in Betracht. Des weiteren sind auch Poly-Spirobifluoren-Derivate, wie in EP-A-0 707 020, EP-A-0 894 107 und WO 03/020790 offenbart, eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Strukturelemente enthalten, wie in WO 02/077060 offenbart, wurden bereits vorgeschlagen. Im allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Poly-para-phenylen (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich. Neben den oben bereits genannten Klassen kommen hier beispielsweise auch die sogenannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = LPPP) (z. B. gemäß WO 92/18552), die Poly-tetrahydropyrene (z. B. gemäß EP-A-699699), aber auch Ansa-Strukturen enthaltende PPPs (z. B. gemäß EP-A-690086) in Frage.

[0003] Wie in einigen der o. g. Anmeldeschriften bereits herausgearbeitet wurde, ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben notwendig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO 02/077060). So ist dann in der Regel – ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone") – die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

[0004] Der allgemeine Aufbau von PLEDs ist in den o. g. Anmeldeschriften bzw. Patenten wiedergegeben und auch weiter unten noch näher erläutert. Weitere Verfeinerungen (beispielsweise Passiv-Matrix-Adressierung, Aktiv-Matrix-Adressierung) sind ebenfalls bereits bekannt, sind aber für die weitere Beschreibung der hier vorliegenden Anmeldung nicht entscheidend.

[0005] Derzeit wird die Kommerzialisierung von sowohl einfarbigen als auch mehr- bzw. vollfarbigen Displays basierend auf PLEDs erwogen. Während die einfarbigen Displays eventuell durch einfache Beschichtungstechnologien (wie z. B. Rakeln, Spin-Coaten) erzeugt werden können, ist bei mehr- bzw. vollfarbigen Anzeigeelementen der Einsatz von Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, Tiefdruckverfahren, Siebdruck-Verfahren) sehr wahrscheinlich. All diese Verfahren benötigen jedoch lösliche Polymere.

[0006] Die konjugierten Polymere gemäß den o. g. Anmeldungen zeigen zum Teil schon gute Eigenschaften für die aufgeführten Anwendungen auf.

[0007] Wichtige Eigenschaften sind hierbei v. a. folgende:

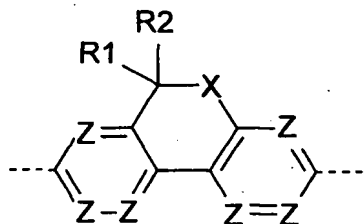
- Hohe Leucht- und Energieeffizienz bei der Verwendung in PLEDs.
- Lange operative Lebensdauer bei der Verwendung in PLEDs.
- Niedrige Betriebsspannung.
- Gute Lagerstabilität, sowohl in der Verwendung in PLEDs, als auch vor deren Einbringen in entsprechende Vorrichtungen.
- Gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln, um überhaupt ein entsprechendes Beschichtungsverfahren zu ermöglichen.
- Vernünftige Zugänglichkeit, um die wirtschaftliche Verwendung in Massenprodukten zu ermöglichen.
- Erzielbarkeit verschiedener Farben, um vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) zu ermöglichen.

Aufgabenstellung

[0008] Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine neue Klasse von konjugierten Polymeren sehr gute und den o. g. Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweist. Diese Polymere und deren Verwendung

in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0009] Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere, die mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten,



FORMEL (I)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung besitzen:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4) oder N(R3);

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5) oder N;

R1, R2, R3, R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, mit der Maßgabe, daß nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig H beschreiben, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R6, O, S, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R1 bis R4 miteinander ein Ringsystem bilden können; mit der Maßgabe, daß nicht zwei Substituenten an einem C-Atom (d. h. R1 und R2 bzw. R3 und R4) gleichzeitig einer Alkoxy- oder Aryloxyseitenkette entsprechen und daß nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig eine Methylgruppe beschreiben, oder Fluor, Chlor, Brom, Iod, CN, N(R6)₂, Si(R6)₃ oder B(R6)₂;

R5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können, oder F, CN, N(R6)₂ oder B(R6)₂;

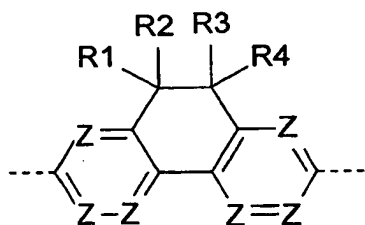
R6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können;

die gestrichelte Bindung bedeutet dabei in Formel (I) ebenso wie in allen weiteren Formeln die Verknüpfung im Polymer; sie soll hier keine Methylgruppe darstellen.

[0010] Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmal explizit darauf verwiesen, daß die Struktureinheiten gemäß Formel (I) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R1 bis R5 vorhanden sein können, bzw. R5 auch unterschiedliche Stellungen auf den beiden Seiten des Biaryls haben kann.

[0011] Unsubstituierte Poly(dihydrophenanthrene) sind bereits in JP 04288322 beschrieben. Durch die fehlende Substitution sowohl an der 9,10-Position, wie auch an den Aromaten, stellen diese Polymere jedoch keine Alternative zu erfindungsgemäßen Polymeren dar, da die unsubstituierten Polymere unlöslich sind und somit nicht aus Lösung verarbeitet werden können. Ebenso beschreibt F. Uckert (Diss., Uni Mainz 1998) die Synthese von Oligo-(9,9,10,10-tetramethyl-9,10-dihydrophenanthren). Die Synthese von Polymeren aus diesen Bausteinen war jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit ebensowenig möglich wie ein Test der Oligomere in einer PLED. In derselben Arbeit wird die Synthese von Poly[9,10-dimethyl-9,10-bis(pivaloyloxy)-9,10-dihydrophenanthren] beschrieben. Dieses ist zwar gut löslich und zeigt prinzipiell blaue Elektrolumineszenz, durch die hohe Betriebsspannung ist jedoch der Energieverbrauch einer in PLED mit diesem Material zu hoch und die Lebensdauer ist zu gering, so daß auch dieser Substituent nicht geeignet ist für die Synthese von hocheffizienten und langlebigen Polymeren.

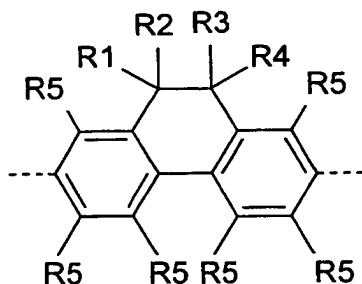
[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist X = C(R3)(R4), wie in Formel (Ia) dargestellt:



FORMEL (Ia)

[0013] Dabei haben die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

[0014] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist $X = C(R3)(R4)$ und $Z = C(R5)$, wie in Formel (Ib) dargestellt:



FORMEL (Ib)

[0015] Dabei haben die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

[0016] Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sollen Polymere sein, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, daß natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugierte Polymere" nicht entwerten. Es sind jedoch keine Polymere, welche absichtlich eingefügte größere Mengen an nichtkonjugierten Segmenten enthalten, gemeint. Des weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

[0017] Die erfindungsgemäßen Polymere können nun neben den Einheiten gemäß Formel (I) noch weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in den o. g. Patentanmeldungen bereits offenbart sind. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreiche Auflistung in der oben schon erwähnten Anmeldeschrift WO 02/077060 verwiesen; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Diese weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im folgenden beschriebenen Klassen stammen:

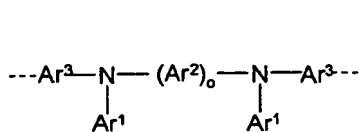
| | |
|-----------|--|
| Gruppe 1: | Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen; |
| Gruppe 2: | Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen; |
| Gruppe 3: | Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen; |
| Gruppe 4: | Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz erhalten werden kann; |
| Gruppe 5: | Einheiten, welche den Übergang vom sogenannten Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern; |
| Gruppe 6: | Einheiten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen; |
| Gruppe 7: | Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden. |

[0018] Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens ein Strukturelement Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus den Gruppen 1 und/oder 2 enthalten.

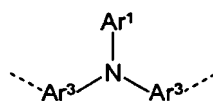
[0019] Im Sinne dieses Anmeldetextes soll unter solchen Strukturelementen folgendes verstanden werden: Würde man aus diesen Strukturelementen Homopolymere oder -oligomere erzeugen, hätten diese – zumindest für einen Ladungsträger, d. h. entweder Elektronen oder Löcher – eine höhere Ladungsträgermobilität, als dies bei einem Polymer, welches ausschließlich aus Strukturelementen gemäß Formel (I) besteht, der Fall ist. Bevorzugt ist die Ladungsträgermobilität (gemessen in $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) mindestens um einen Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens um einen Faktor 50 größer.

[0020] Strukturelemente aus der Gruppe 1, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-paraphenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen, mit hochliegendem HOMO (HOMO = höchstliegendes besetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

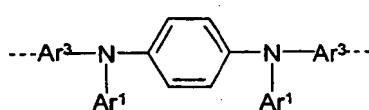
[0021] Bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind dabei Einheiten gemäß den Formeln (II) bis (XX),



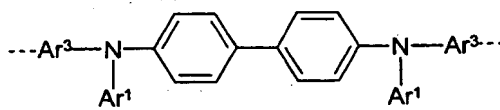
Formel (II)



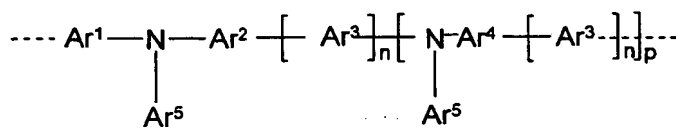
Formel (III)



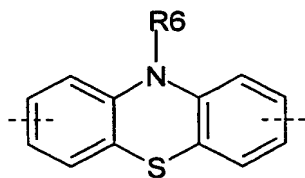
Formel (IV)



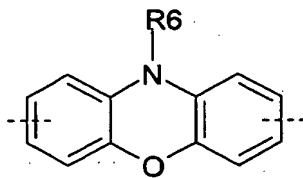
Formel (V)



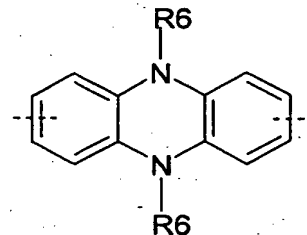
FORMEL (VI)



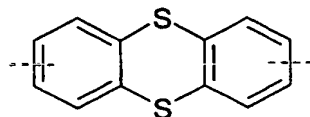
Formel (VII)



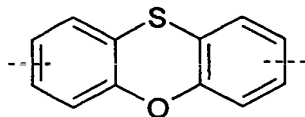
Formel (VIII)



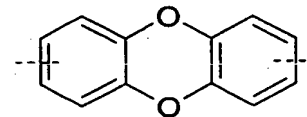
Formel (IX)



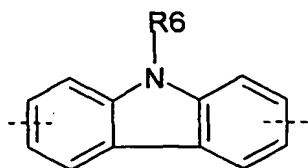
Formel (X)



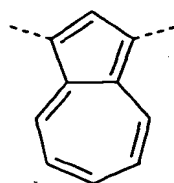
Formel (XI)



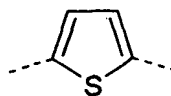
Formel (XII)



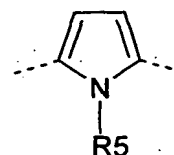
Formel (XIII)



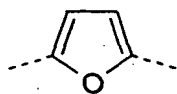
Formel (XIV)



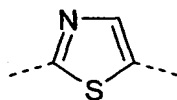
Formel (XV)



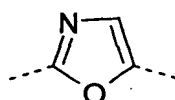
Formel (XVI)



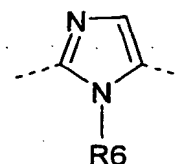
Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)



Formel (XX)

wobei die Substituenten R1 bis R6 die o. g. Bedeutung besitzen, die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und die Symbole und Indizes folgendes bedeuten:

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, oder 2;

p ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;

o ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2;

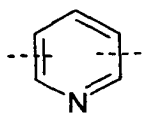
Ar¹, Ar³ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;

Ar², Ar⁴ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Ar¹, Ar³ oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit;

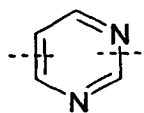
Ar⁵ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder einem System gemäß Ar¹ oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 9 bis 40 aromatischen Atomen (C- oder Heteroatome), welches substituiert oder unsubstituiert sein kann und welches aus mindestens zwei kondensierten Ringen besteht; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen.

[0022] Strukturelemente aus Gruppe 2, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Heterocyclen im Polymer zu einem LUMO von mehr als 2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

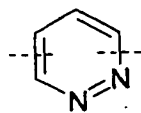
[0023] Bevorzugte Einheiten der Gruppe 2 sind dabei gemäß den Formeln (XXI) bis (XXXII),



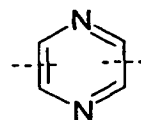
Formel (XXI)



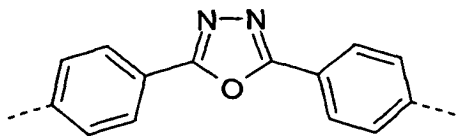
Formel (XXII)



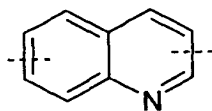
Formel (XXIII)



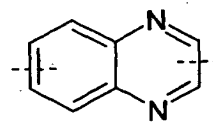
Formel (XXIV)



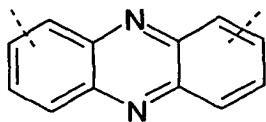
Formel (XXV)



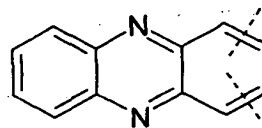
Formel (XXVI)



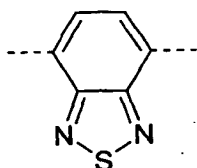
Formel (XXVII)



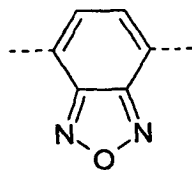
Formel (XXVIII)



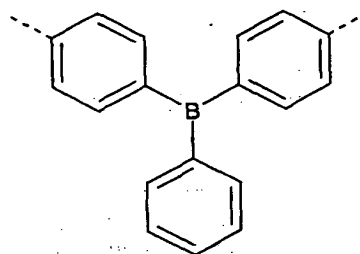
Formel (XXIX)



Formel (XXX)



Formel (XXXI)



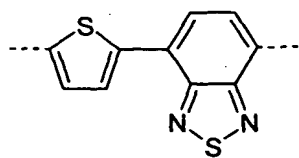
Formel (XXXII)

wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können.

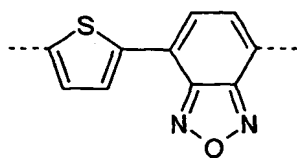
[0024] Es kann besonders bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus Gruppe 3 enthalten sind, in denen Einheiten, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen, direkt aneinander gebunden sind. Dies sind nun unter anderem Einheiten gemäß den Formeln (XXXIII) bis (XXXVII), bzw. etwas allgemeiner gemäß Formel (XXXVIII), die sowohl eine oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XX), als auch eine oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (XXI) bis (XXXII) enthalten, wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und die Symbole R1, R2, R3, R4, R5, Ar¹ und Indizes n, p und o die oben genannte Bedeutung besitzen und

Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, N, P, Si oder Ge ist.

[0025] Es sei allerdings darauf verwiesen, daß es natürlich für den Fachmann ein leichtes ist, aus den o. g. Strukturen (II) bis (XX) bzw. (XXI) bis (XXXII) weitere geeignete Kombinationen zu synthetisieren und diese in die erfindungsgemäßen Polymere zu inkorporieren.



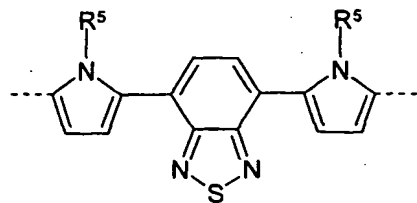
Formel (XXXIII)



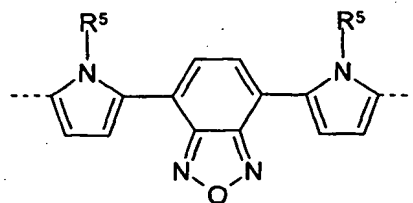
Formel (XXXIV)



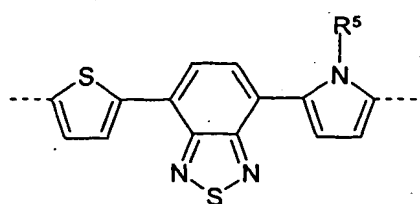
Formel (XXXV)



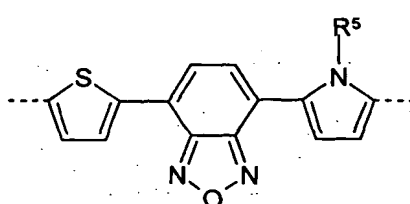
Formel (XXXVI)



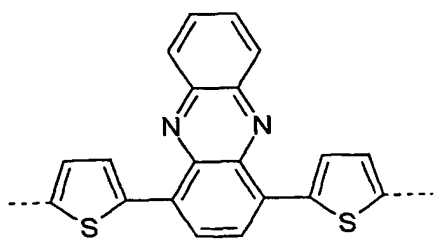
Formel (XXXVII)



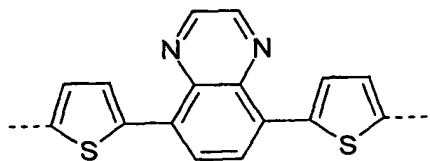
Formel (XXXVIII)



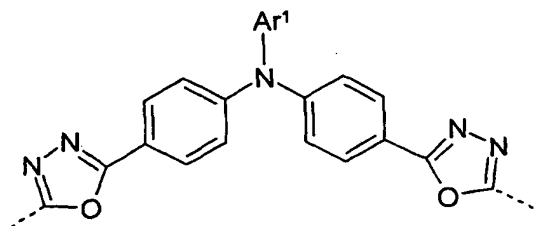
Formel (XXXIX)



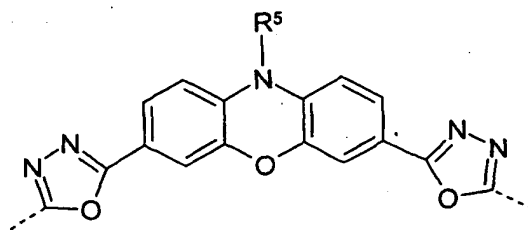
Formel (XXXX)



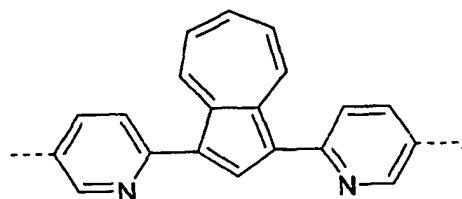
Formel (XXXXI)



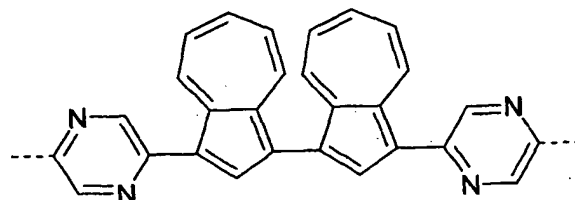
Formel (XXXXII)



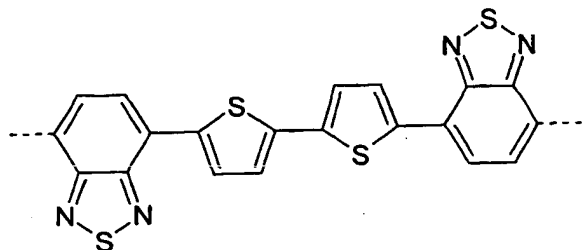
Formel (XXXXIII)



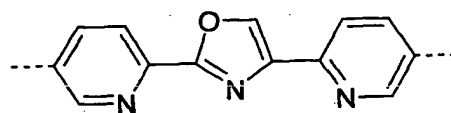
Formel (XXXXIV)



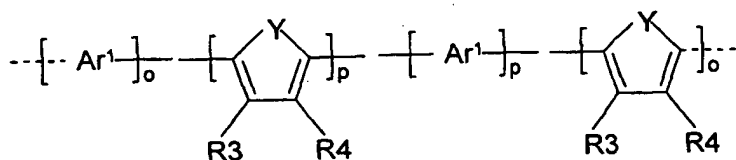
Formel (XXXXV)



Formel (XXXXVI)



Formel (XXXXVII)

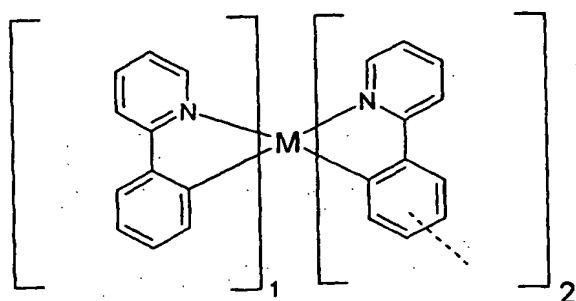


Formel (XXXXVIII)

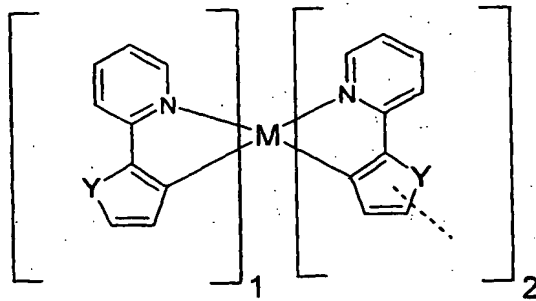
[0026] Struktureinheiten gemäß Gruppe 4 sind solche, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen, und welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Die Verwendung derartiger Metallkomplexe in niedermolekularen OLEDs ist beispielsweise in M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6 beschrieben.

- Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten.
- Besonders geeignet hierfür sind Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle beeinhaltten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt scheinen hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der 8 bis 10 Gruppe (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten.
- Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen hier nun z. B. verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, DE 10116962, EP 1239526 und der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10238903.9 beschrieben sind.

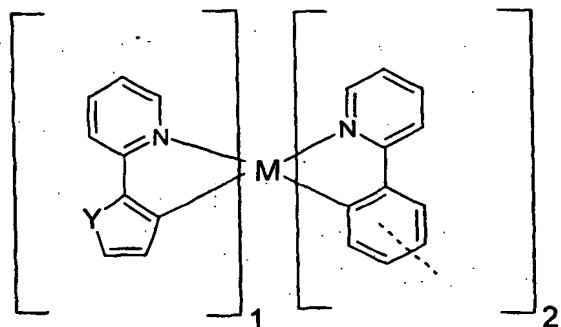
[0027] Entsprechende Monomere sind in der Anmeldeschrift WO 02/068435 beschrieben. Bevorzugte Einheiten der Gruppe 4 sind dabei gemäß den Formeln (XXXXIX) bis (LVI),



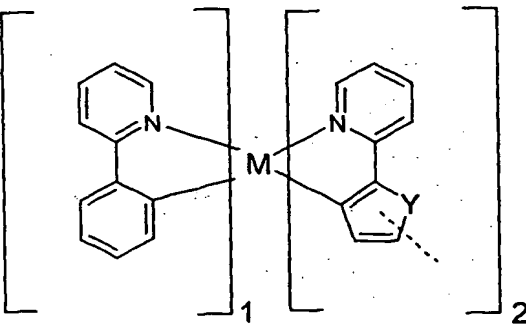
Formel (XXXXIX)



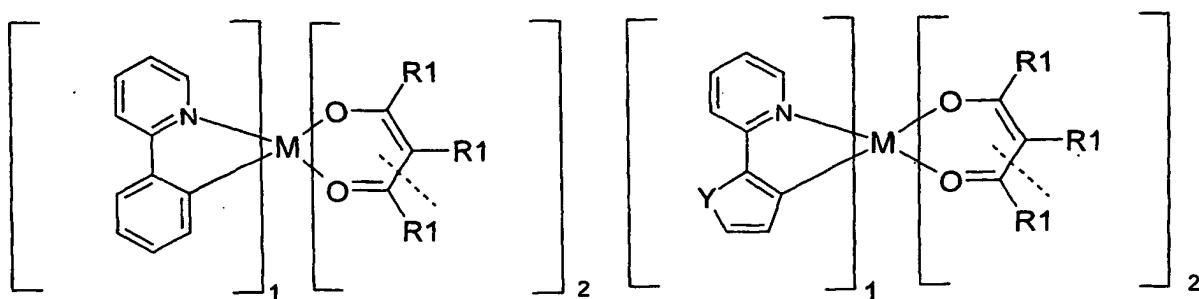
Formel (L)



Formel (LI)

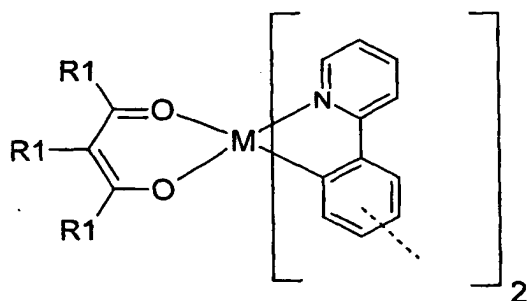


Formel (LII)

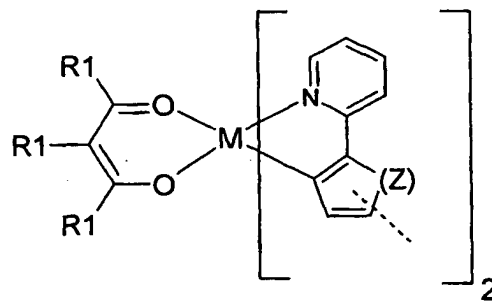


Formel (LIII)

Formel (LIV)



Formel (LV)



Formel (LVI)

wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und M für Rh oder Ir steht.

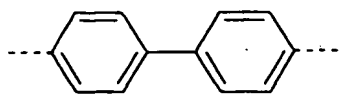
[0028] Strukturelemente der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom sogenannten Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, welche unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt werden können und welche damit die Phosphoreszenzeigenschaften der Strukturelemente der Gruppe 4 verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazoleinheiten, besonders bevorzugt überbrückte Carbazoldimereinheiten, in Frage, wie sie in den nicht offengelegten Anmeldungen DE 10304819.7 und DE 10328627.6 beschrieben werden.

[0029] Strukturelemente der Gruppe 6, die die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, sind neben denen gemäß Formel (I) und Formeln (II) bis (LVI) des weiteren solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fällt, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nicht oder nur wenig beeinflusst bzw. keine metallorganischen Komplexe darstellt oder den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand erleichtern. Derartige Strukturelemente können die Morphologie, aber auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen.

[0030] Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen oder auch Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R1 substituiert sein können.

[0031] Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Stilben- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivate.

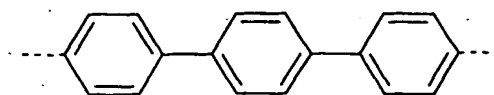
[0032] Ganz besonders bevorzugt sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß (LVII)-(LXVIII).



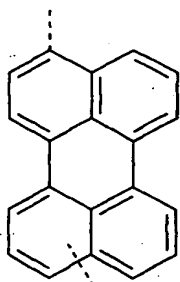
Formel (LVII)



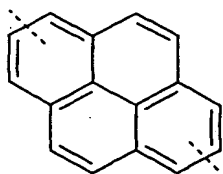
Formel (LVIII)



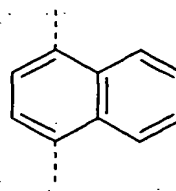
Formel (LIX)



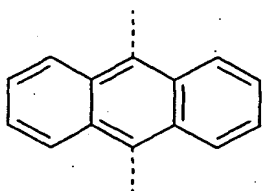
Formel (LX)



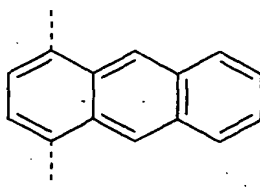
Formel (LXI)



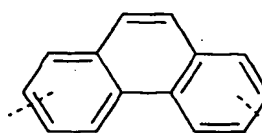
Formel (LXII)



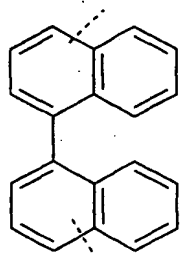
Formel (LXIII)



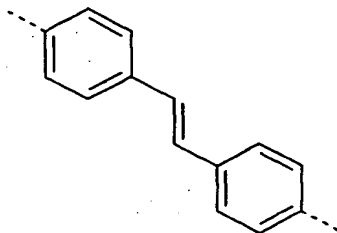
Formel (LXIV)



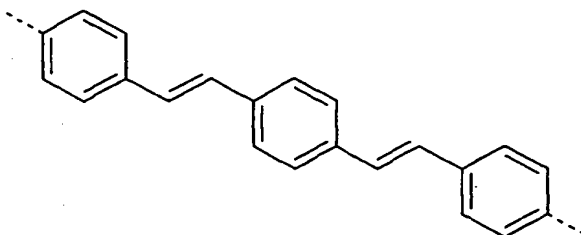
Formel (LXV)



Formel (LXVI)



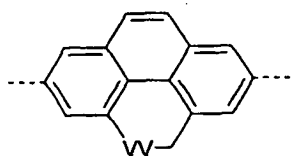
Formel (LXVII)



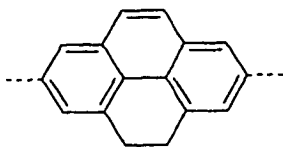
Formel (LXVIII)

[0033] Strukturelemente der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies wären beispielsweise 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydro-pyrenderivate, Fluorenderivate, Spirobifluorenderivate, 5,7-Dihydrodibenzo-oxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate. Bevorzugte Einheiten der Gruppe 7 sind dabei Einheiten gemäß den Formeln (LXIX) bis (LXXVIII), wobei die verschiedenen Positionen

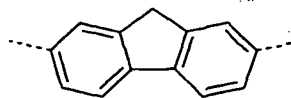
durch Substituenten R1 substituiert sein können,
 YY Si oder Ge entspricht und
 WW O, S, Se entspricht.



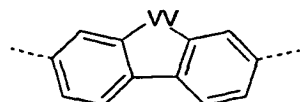
Formel (LXIX)



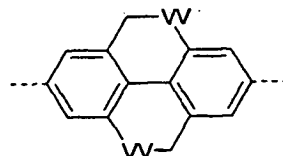
Formel (LXX)



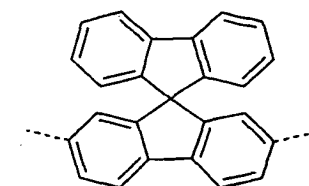
Formel (LXXI)



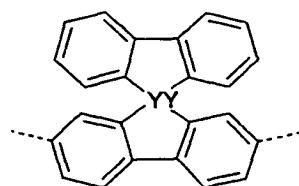
Formel (LXXII)



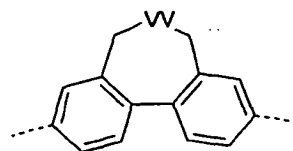
Formel (LXXIII)



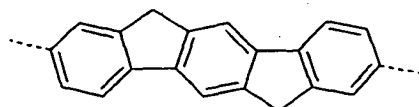
Formel (LXXIV)



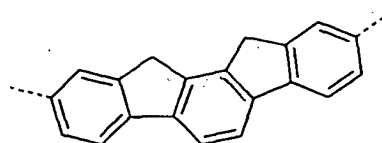
Formel (LXXV)



Formel (LXXVI)



Formel (LXXVII)



Formel (LXXVIII)

[0034] Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 7 enthalten.

[0035] Des weiteren ist es ebenfalls bevorzugt, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt. So ist es bevorzugt, wenn gleichzeitig mindestens zwei Struktureinheiten aus der Gruppe 1, bzw. Gruppe 2, bzw. Gruppe 3, bzw. Gruppe 4, bzw. Gruppe 5, bzw. Gruppe 6, bzw. Gruppe 7 vorliegen.

[0036] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

[0037] Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten R1 bis R4 gewährleistet. Falls Substituenten R5 vorhanden sind, tragen auch diese zur Löslichkeit bei.

[0038] Um ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten ist es bevorzugt, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch noch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber durchaus bedeuten, daß ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten, sowohl gemäß den Formeln (I) bis (LXXVIII) als auch anderer Strukturtypen, keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten trägt.

[0039] Um die Morphologie des Films nicht zu verschlechtern, ist es bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atomen, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atomen.

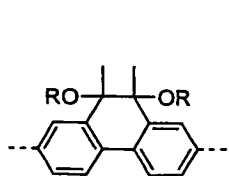
[0040] Nicht-aromatische C-Atome sind, wie beispielsweise in der Beschreibung für R1 bis R4 in Formel (I), in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

[0041] Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:
 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);
 R1-R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O ersetzt sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sind;
 die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

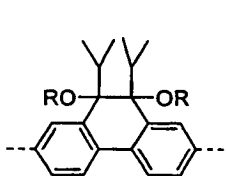
[0042] Besonders bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:
 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);
 Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5);
 R1-R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O ersetzt sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sind;
 die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

[0043] Ganz besonders bevorzugt sind des weiteren erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:
 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);
 Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5);
 R1, R3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O substituiert sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können;
 R2, R4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen;
 die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

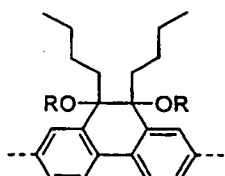
[0044] Beispiele für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) sind Strukturen gemäß Formel (LX-XIX) bis (CIV), wobei die Verknüpfung im Polymer jeweils über die 2,7-Positionen der Dihydrophenanthreneinheiten erfolgt, wie über die gestrichelten Bindungen angedeutet, und R für eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen steht:



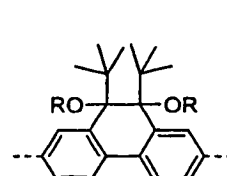
Formel (LXXIX)



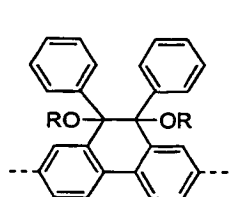
Formel (LXXX)



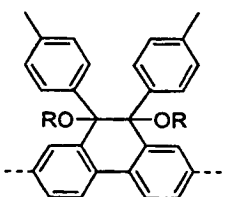
Formel (LXXXI)



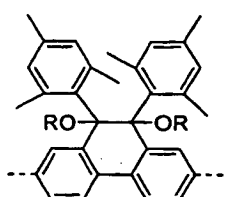
Formel (LXXXII)



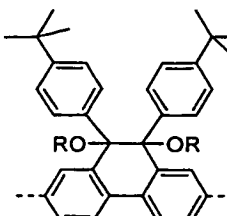
Formel (LXXXIII)



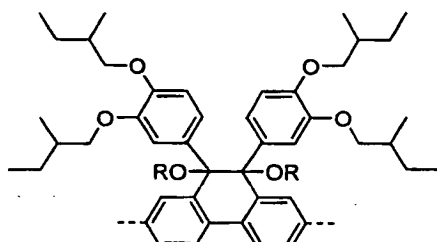
Formel (LXXXIV)



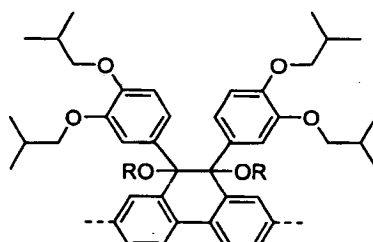
Formel (LXXXV)



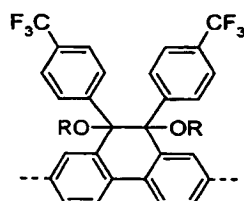
Formel (LXXXVI)



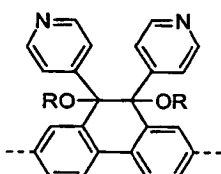
Formel (LXXXVII)



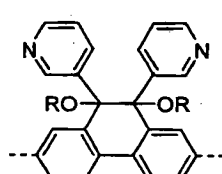
Formel (LXXXVIII)



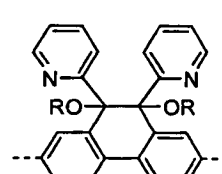
Formel (LXXXIX)



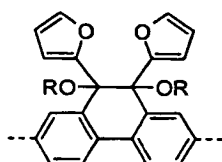
Formel (LXXXX)



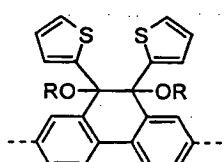
Formel (LXXXXI)



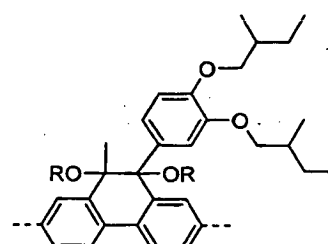
Formel (LXXXXII)



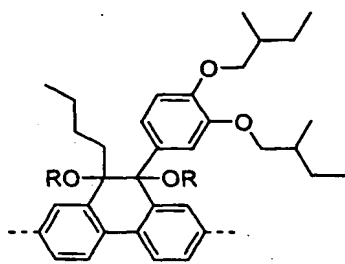
Formel (LXXXXIII)



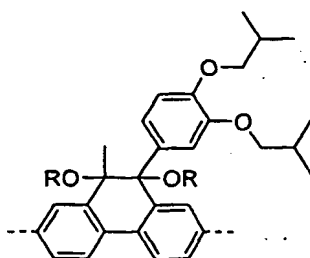
Formel (LXXXXIV)



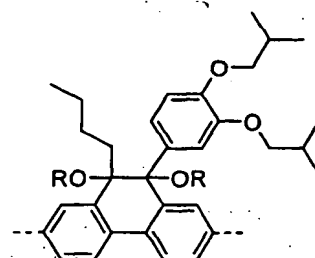
Formel (LXXXXV)



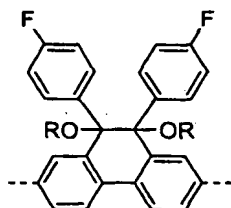
Formel (LXXXVI)



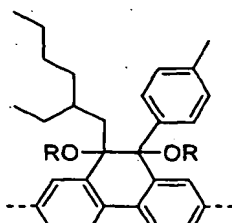
Formel (LXXXVII)



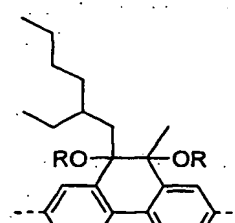
Formel (LXXXVIII)



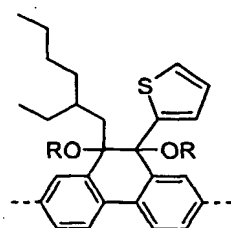
Formel (IC)



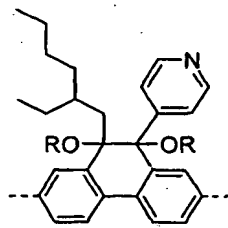
Formel (C)



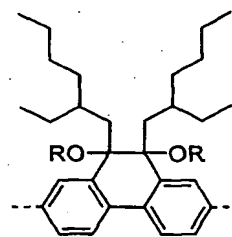
Formel (CI)



Formel (CII)



Formel (CIII)



Formel (CIV)

[0045] Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere oder Copolymere. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Strukturen gemäß Formel (I), bzw. gemäß den Formeln (LXXIX) bis (CIV), potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen, beispielsweise gemäß den Formeln (II) bis (LXXVI), besitzen.

[0046] Die erfindungsgemäßen Copolymere können nun statistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen, oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich beschrieben in der nicht offengelegten Anmeldung „Konjugierte Copolymere, deren Darstellung und Verwendung“ (interne Nummer C03020, Einreichungsdatum 11.08.2003, die offizielle Anmeldenummer lag noch nicht vor). Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0047] Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe, Ladungsinjektions- und -transporteigenschaften, Temperaturstabilität, elektrooptische Charakteristik etc. eingestellt werden.

[0048] Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die außer Struktureinheiten gemäß Formel (I) noch mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (II) bis (LXXVIII) enthalten. Wenn vorhanden, ist der Anteil dieser Strukturelemente dabei mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 5 mol%. Der maximale Anteil dieser Strukturelemente ist dabei bevorzugt höchstens 90 mol%, besonders bevorzugt höchstens 60 mol%. Auch diese Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.

[0049] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den in WO 03/020790 beschriebenen Poly-Spirobifluorenen und Polyfluorenen, beschrieben in WO 02/077060, die hiermit als nächstliegender Stand der Technik genannt werden, folgende Vorteile auf:

(1) Es wurde überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäßen Polymere (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Struktur) höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung aufweisen. Dies gilt besonders für die Copolymere, die blaue Emission zeigen, die ebenfalls in Bezug auf Farbort deutlich verbesserte Eigenschaften aufweisen. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energie-

verbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.

(2) Des weiteren hat sich überraschend gezeigt, daß wiederum im direkten Vergleich die erfindungsgemäßen Polymere höhere operative Lebensdauern aufweisen, insbesondere im Fall von grün und blau emittierenden PLEDs.

(3) Auch vom Löslichkeitsverhalten (z. B. Gelierungstemperatur bei gegebener Konzentration, Viskosität bei gegebener Konzentration) sind die erfindungsgemäßen Polymere den bekannten Polymeren gleichwertig bzw. weisen z. T. bessere Löslichkeit in einer größeren Bandbreite von Lösungsmitteln auf.

(4) Die Zugänglichkeit und die Erzielbarkeit von Farben ist bei den erfindungsgemäßen Polymeren gleichwertig zum Stand der Technik. Dies stellt somit zwar keinen unmittelbaren Vorteil dar, bedeutet jedoch, daß die erfindungsgemäßen Monomeren ohne Abänderung weiterer Prozeßparameter bei der Polymerisation übernommen werden können, was keinesfalls erwartungsgemäß und damit überraschend ist.

[0050] Die Art des Einbaus der Strukturen gemäß Formel (II) bis (LXXVIII) ist bei etlichen schon direkt vorgegeben (siehe z. B. Formeln (II) bis (VI) und Formeln (XIV) bis (XX)). Bei anderen Strukturen sind jeweils mehrere Möglichkeiten, die im Polymer zur Konjugation führen, erfindungsgemäß. Allerdings gibt es bei diesen auch bevorzugte Einbauweisen; darunter sollen die Einbauweisen verstanden werden, wie sie in WO 03/020790 beschrieben sind. Für die Synthese der oben aufgeführten Monomere (II) bis (LXVIII) sei hier auch nur auf die umfassende Beschreibung in WO 03/020790 verwiesen; diese und die darin zitierte Literatur ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

[0051] Monomere gemäß den Formeln (XXXIII) bis (XXXXVIII) lassen sich gemäß den für die Formeln (II) bis (XXXII) gemachten Angaben durch entsprechende Kombination der entsprechenden Vorstufen synthetisieren, wie in WO 03/020790 ausgeführt. Die Herstellung von Monomeren aus der Gruppe 4, die statt Elektrof luoreszenz Elektrophosphoreszenz bewirken, ist in der o. g. Anmeldeschrift WO 02/068435 ausgeführt; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet.

[0052] Für die Herstellung von Monomeren aus der Gruppe 5, die den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, sei an dieser Stelle auf die oben bereits zitierten Anmeldeschriften 10304819.7 und DE 10328627.6 verwiesen; diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0053] Die Herstellung von Monomeren, gemäß den Formeln (LVII) bis (LXVIII), die die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, ist in der Anmeldeschrift WO 03/020790 aufgeführt. Im Gegensatz zu den dortigen Angaben werden diese in die hier vorliegenden erfindungsgemäßen Polymere nur als zusätzliche Möglichkeiten, um weitere Modifikationen zu gestatten, eingeführt. Monomere gemäß den Formeln (LXIX) bis (LXXVI), die als Grundgerüst (Backbone) des resultierenden Polymers fungieren können, lassen sich, wie in den folgenden Stellen beschrieben, herstellen: Struktureinheiten gemäß Formel (LXIX) lassen sich beispielsweise gemäß Oae et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981, 54, 2374-78 herstellen. Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (LXX) lassen sich beispielsweise gemäß Blaschke et al., J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 3675-81 herstellen. In der Anmeldeschrift WO 00/46321 wird, neben anderen Comonomeren, die Synthese von Monomeren des Typs (LXXI) beschrieben. Die Herstellung von Monomeren gemäß Formel (LXXII), worin VV = O entspricht, ist in der Literaturstelle von Costero et al., J. Chem. Res. Miniprint 1994, 4, 761-769 beschrieben. Die Synthese von Monomeren gemäß Formel (LXXIII), worin VV = O entspricht, ist beispielsweise in Wang et al., Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther. 1999, 34, 215-224 niedergelegt. Herstellungsverfahren für Monomere der Bauart gemäß (LXXIV) sind beispielsweise in der Anmeldeschrift WO 03/020790 aufgeführt. Verbindungen des Typs (LXXV) mit YY = Si sind von Ballweg et al., Silicon Chemistry 2002, 1, 57-60 beschrieben, und die Synthese von Monomeren gemäß Formel (LXXVI) ist von Williams et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1996, 2259-2260 für VV = O beschrieben. Verbindungen des Typs (LXXVII) können beispielsweise synthetisiert werden, wie in der nicht offengelegten Anmeldeschrift GB 0226010.7 beschrieben, Verbindungen des Typs (LXXVIII), wie in der nicht offengelegten Anmeldeschrift EP 03014042.0 beschrieben.

[0054] Monomere, die in erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten gemäß Formel (I) führen, sind Dihydrophenanthrene oder entsprechende Stickstoff-haltige Derivate, die an der 9,10-Position geeignet substituiert sind und an der 2,7-Position geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen.

[0055] Die Literatur zur Synthese solcher Dihydrophenanthren-Verbindungen verweist auf einige Methoden, wie z. B. die Ni(COD)₂ vermittelte Kaskadenreaktion zwischen o-Bromacetophenonen (Scherf et al., J. Org.

Chem. 1999, 64, 655-58), die zu Pinacolen führt. Solche Pinacole sind ebenfalls erhältlich durch zweifache Reaktion mit einem Grignard-Reagenz, einer Lithiumorganischen Verbindung oder einer Zinkorganischen Verbindung an Phenanthrenchinon. Dabei kann es bevorzugt sein, die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz zunächst am Phenanthrenchinon durchzuführen und erst zum Schluß Funktionalitäten einzuführen, die die Polymerisation erlauben, wie beispielsweise Bromfunktionalitäten. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, zunächst das Phenanthrenchinon, beispielsweise durch Bromierung, zu funktionalisieren und danach die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz durchzuführen.

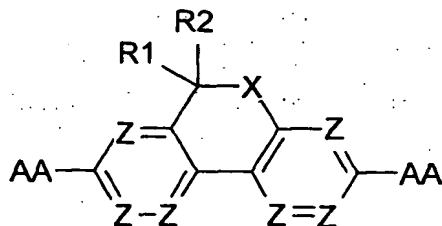
[0056] Die durch die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz entstandenen Pinacole können, um weitere löslichkeitsvermittelnde Substituenten einführen zu können, verethert werden. Weiterhin würde sich hier auch eine Esterfunktion anbieten, wie in der Literatur beschrieben (F. Uckert, Diss., Universität Mainz 1998). Dieser Ansatz, Carbonylfunktionen im Polymer zu generieren, wurde in dieser Erfindung allerdings wegen der unbekannten Folgereaktionspfade des zu erwartenden $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs (z. B. Norrish Typ 1 Spaltung) ausgeschlossen. Unsymmetrische Dihydrophenanthren-Derivate sind beispielsweise erhältlich durch Reaktion eines Phenanthrenchinons mit einem Äquivalent eines metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenzes, wie oben beschrieben, folgende Veretherung des entstandenen Alkohols und Umsatz mit einem weiteren Äquivalent eines anderen metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenzes, wiederum gefolgt von Veretherung.

[0057] Der Weg der doppelten Reaktion mit einem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz und anschließenden Alkylierung bietet die zweifache Möglichkeit der Einführung von löslichkeitsvermittelnden Substituenten und ermöglicht die Einführung weiterer Funktionalitäten an der richtigen Position innerhalb der Biarylachse (dirigierender Effekt). So kann beispielsweise durch Bromierung, beispielsweise mit elementarem Brom oder NBS, ein Dibromderivat erzeugt werden, das entweder direkt als Monomer in der Polymerisation eingesetzt werden kann oder durch Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, beispielsweise in Boronsäurederivate oder Stannate umgesetzt werden kann, die dann ebenfalls in der Polymerisation eingesetzt werden können.

[0058] Sonstige Synthesewege, wie z. B. photochemische Varianten (Bestrahlung von vinylsubstituierten Biphenylen) führen zu Dihydrophenanthrenen (Laarhoven et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1978, 915-22), die noch benzyliche Wasserstoffatome tragen, die im Diodenbetrieb erfahrungsgemäß zu verkürzten Lebensdauern führen und deshalb nicht bevorzugt sind.

[0059] Monomere, die im Polymer zu Einheiten gemäß Formel (I) führen, sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0060] Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind daher bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (CV),



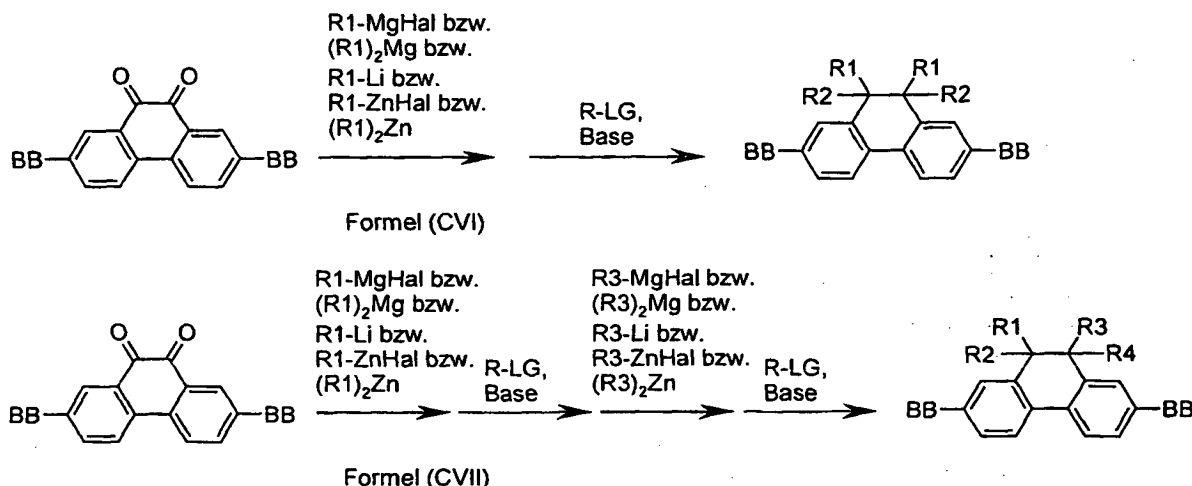
FORMEL (CV)

dadurch gekennzeichnet, daß die beiden funktionellen Gruppen AA, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C-Verknüpfungen copolymerisieren; die weiteren Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Formel (I).

[0061] Bevorzugt ist AA ausgesucht aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R₅, B(OH)₂, B(OR₅)₂ und Sn(R₅)₃.

[0062] Die C,C-Verknüpfungen sind dabei bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung. Insbesondere bevorzugt sind hier monomere Verbindungen gemäß Formel (CV), die nach Reaktion im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (LXXIX) bis (CIV) führen.

[0063] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren gemäß Formel (CVI) zur Herstellung von symmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CV), bzw. ein Verfahren gemäß Formel (CVII) zur Herstellung von unsymmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CV), wobei X für C(R3)(R4) und Z für C(R5) steht, außerdem R1 und R3 eine Alkyl- oder Arylgruppe und R2 und R4 eine Alkoxygruppe darstellen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen:



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie oben für AA beschrieben;

R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen, und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat;

R1, R3 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;

R2, R4 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;

Hal steht für F, Cl, Br, I.

[0064] Der Vorgang der Addition des metallorganischen Mg-, Li- bzw. Zn-Reagenzes, gefolgt von der Umsetzung mit einem Alkylierungsreagenz wird dabei für die Synthese der unsymmetrischen monomeren Verbindung zweimal nacheinander durchgeführt.

[0065] Unter Magnesium-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Mg-C Bindung aufweisen, wobei neben R_2Mg auch R-Mg-Halogenid (R = Alkyl, Aryl) als so genannte Grignard-Verbindungen bevorzugt werden. Unter Lithium-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Li-C Bindung aufweisen, im einfachsten Fall R-Li, z. B. Phenyllithium, Butyllithium, Methyllithium, wobei kovalente Mehrzentrenbindungen ausdrücklich zugelassen sind. Unter Zink-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Zn-C Bindung aufweisen, wobei Verbindungen der allgemeinen Formeln R_2Zn und R-Zn-Halogenid (R = Alkyl, Aryl) bevorzugt sind (vgl. „Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0“, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1999).

[0066] Als Base für die Veretherung eignen sich bevorzugt Metallhydride, wie beispielsweise Natriumhydrid, Metallcarbonate, wie beispielsweise Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, oder Metallalkoholate, wie beispielsweise Natriummethanolat, Natriumethanolat oder Kalium-tert-butanolat.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß Formel (CVI) bzw. (CVII) wird als metallorganisches Reagenz eine Grignardverbindung verwendet.

[0068] Die erfindungsgemäßen Polymere werden nun in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens eines durch die Formel (I) und, wenn vorhanden, weitere durch die Formeln (II) bis (LXXVIII) beschrieben sind. Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell relativ viele. Es haben sich hier jedoch einige Typen besonders bewährt, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen:

- (A) Polymerisation gemäß SUZUKI
- (B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO
- (C) Polymerisation gemäß STILLE

[0069] Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail beschrieben in der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0:

[0070] Es kann außerdem bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendrimeren oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern, den Transfer vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflussen oder selber emittieren. Aber auch elektronisch inaktive Substanzen können sinnvoll sein, um beispielsweise die Morphologie des gebildeten Polymerfilms oder die Viskosität von Polymerlösungen zu beeinflussen. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

[0071] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise beschrieben in WO 02/072714, in WO 03/019694 und in der darin zitierten Literatur. Diese Lösungen können dann verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spincoating) oder durch Druckverfahren (z. B. Inkjet Printing).

[0072] Die erfindungsgemäßen Polymere können nun in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich in DE 10304819.7 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

[0073] Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten PLEDs oder Displays.

[0074] Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

[0075] Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

[0076] Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

[0077] PLEDs finden z. B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, mehr- oder vollfarbige Displays, Hinweisschilder und in optoelektronischen Kopplern.

[0078] Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und den entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), in Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), für Organische Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

[0079] Die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ist ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ausführungsbeispiel

Teil A: Synthese der erfindungsgemäßen Monomere für Einheiten gemäß Formel (I) (Dihydrophenanthren (= DHP)-Einheiten)

A 1 Herstellung symmetrischer DHP-Monomere

A 1.1 Herstellung von 2,7-substituierten 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrenen

A 1.1.1 Herstellung von 9,10-Dibutyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol

[0080] Zu einer Lösung von 41.75 g (0.2 mol) Phenanthrenchinon in 800 mL trockenem THF wurden bei einer Innentemperatur von 10 °C 300 mL einer 2.0 M Lösung von n-Butylmagnesiumchlorid (0.6 mol) innerhalb 1.5 h zugetropft und anschließend bei RT für 6 h gerührt. Nach Hydrolyse mit 125 mL ges. NH_4Cl Lösung wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen, das Filtrat zweimal mit Wasser extrahiert und die org. Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene braune Feststoff wurde anschließend zweimal aus EtOH/ H_2O (70:30) umkristallisiert. Man erhielt 60.6 g (93%) farbloser Nadeln. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H), 7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H), 7.33 (m, 4 H), 2.04 (s, mit D_2O austauschbar, 2 H, OH), 1.75 (m, 2 H, alkyl), 1.44 (m, 2 H, alkyl), 1.32 (m, 2 H, alkyl), 1.1 (m, 2 H, alkyl), 1.00 (m, 2 H, alkyl), 0.77 (m, 2 H, alkyl), 0.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, alkyl).

A 1.1.2 Herstellung von 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren

[0081] Zu einer Suspension von 10 g NaH (60% in Mineralöl, 250 mmol) in 80 mL trockenem DMSO wurden innerhalb 30 min 26.6 g des oben hergestellten Diols in 80 mL trockenem DMSO bei ca. 15 °C Innentemperatur zugetropft, die Mischung für weitere 30 min bei RT gerührt und anschließend 16 mL MeI (250 mmol) innerhalb 1 h zugespritzt und die Lösung weitere 2 h gerührt. Anschließend wurden 80 mL 15% NH_4OH zugetropft, das Reaktionsgemisch zweimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten org. Phasen dreimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man ein beiges Öl, das laut RP-HPLC einen Reinheitsgrad von 99.0% aufwies und ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt wurde. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.51 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.28 (m, 4 H), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.13 (m, 2 H, alkyl), 1.52 (m, 2 H, alkyl), 1.16 (m, 2 H, alkyl), 1.08 (m, 2 H, alkyl), 0.97 (m, 2 H, alkyl), 0.88 (m, 2 H, alkyl), 0.67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, alkyl).

A 1.1.3. Herstellung von 2,7-Dibrom-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (EM1)

[0082] 28.9 g (82 mmol) 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren wurden in 190 mL trockenem DMF gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise über einen Zeitraum von 1 h mit 17 mL Brom (0.33 mol) versetzt und anschließend bei RT für 48 h gerührt. Nach dieser Zeit gab man 125 mL ges. Na_2SO_3 -Lsg zu und extrahierte den Ansatz zweimal mit CH_2Cl_2 , reextrahierte die vereinigten organischen Phasen dreimal mit ges. NaHCO_3 -Lsg. und trocknete über Na_2SO_4 . Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene gelbe Feststoff wurde dreimal aus MeOH/i-PrOH umkristallisiert. Es verblieben 17.6 g (42%) farbloser Kristalle, die laut RP-HPLC einen Gehalt >99.98% aufwiesen. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.65 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H), 7.43 (m, 4 H), 3.67 (s, 6 H, OMe), 2.11 (m, 2 H, alkyl), 1.44 (m, 2 H, alkyl), 1.10 (m, 6 H, alkyl), 0.67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, alkyl), 0.59 (m, 2 H, alkyl). Die 2,7-Stellung der Bromatome wurde durch NOE-Spektroskopie belegt.

A 1.1.4. Herstellung von 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-bis-(boronsäureethylen-glycolester) (EM2)

[0083] Eine Grignardlösung, hergestellt aus 4.9 g Mg (203 mmol), 100 mg Iod (0.4 mmol), 0.75 mL Dichlorethan (9.5 mmol) und 49.3 g 2,7-Dibrom-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (96.6 mmol) in 270 mL THF, wurde bei -75 °C zu einer Lösung von 30.1 g $\text{B}(\text{OMe})_3$ (590 mmol) in 125 mL THF innerhalb 2 h zugetropft. Man ließ innerhalb 6 h auf 0 °C erwärmen, wonach die Viskosität der Suspension stark angestiegen war. Die Suspension wurde mit 100 mL Ethylacetat verdünnt, 15 mL Eisessig sowie 35 mL H_2O zugegeben, die org. Phase abgetrennt, zweimal mit 1 M HCl gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Sirup wurde in 175 mL trockenem Toluol suspendiert und nach Zugabe von 10.8 mL Ethylenglycol (193 mmol) am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Die nunmehr klare Lösung wurde im Vakuum eingengt und der feste Rückstand einmal aus Ethylacetat sowie dreimal aus Tolu-

ol/Heptan umkristallisiert. Es verblieben 32 g (66%) des Bisboronsäureesters als farblose Kristalle mit einer durch RP-HPLC bestimmten Reinheit von 99.97%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.96 (s, 2 H), 7.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H), 7.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H), 4.39 (s, 8 H, Ethylen), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.12 (m, 2 H, alkyl), 1.48 (m, 2 H, alkyl), 1.17 (m, 2 H, alkyl), 1.03 (m, 2 H, alkyl), 0.94 (m, 2 H, alkyl), 0.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, alkyl), 0.57 (m, 2 H, alkyl).

A 1.2 Herstellung von 2,7-substituierten 9,10-(4-tert-Butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrenen

A 1.2.1 Herstellung von 2,7-Dibromphenanthrenchinon

[0084] 62.5 g Phenanthrenchinon (300 mmol) wurden in 750 mL konz. H_2SO_4 gelöst und bei RT mit 106.8 g NBS (600 mmol) versetzt. Nach 30 min intensivem Rührens wurde der dunkle Brei in 2 L Eiswasser gegossen, der hellrote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in EtOH (500 mL) ausgerührt. Nach erneutem Absaugen und Auskochen in CH_2Cl_2 erhielt man das Dibromid (85 g, 77%) in ausreichender Reinheit für weitere Umsetzungen (ca. 98% lt. $^1\text{H-NMR}$).

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO): [ppm] = 8.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H), 8.08 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H).

A 1.2.2 Herstellung von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(t-butylphenyl)-9,10-dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren

[0085] Zu einer Suspension von 75.5 g Dibromphenanthrenchinon (207 mmol) in 500 mL trockenem THF wurde das Grignardreagenz, hergestellt aus 132.2 g 4-tert-Butylbrombenzol (621 mmol) und 15.1 g Mg (621 mmol) in 620 mL trockenem THF, bei 0 °C Innentemperatur innerhalb 30 min zugetropft. Die resultierende grüne Lösung wurde 1 h bei RT gerührt und dann mit 200 mL ges. NH_4Cl -Lsg. versetzt, vom entstandenen Niederschlag abgesaugt, dieser mit Ethylacetat gewaschen und das Filtrat zweimal mit Wasser extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der verbliebene Feststoff in MeOH ausgekocht. Man erhielt 86.6 g (66%) des Dioles als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2 H), 7.66 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H), 7.27 (m, 4 H), 7.22 (m, 4 H), 2.23 (s, mit D_2O austauschbar, 2 H, O-H), 1.24 (s, 18 H, t-Bu).

A 1.2.3 Herstellung von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (EM3)

[0086] Zu einer Suspension von 13.1 g NaH (60% Dispersion in Mineralöl, 328 mmol) in 180 mL trockenem DMSO gab man bei RT in kleinen Portionen 69.3 g des oben hergestellten Dihydrophenanthrendiols zu und rührte die dunkle Lösung für 30 min bei RT. Anschließend tropfte man 20.4 mL MeI (328 mmol) zu, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete. Nach 3 h wurden 180 mL 15% NH_4OH sowie 100 mL MeOH zugetropft, der Kristallbrei abgesaugt und mit Wasser und EtOH gewaschen. Nach dreimaliger Umkristallisation aus EtOH/Toluol erhielt man 47 g (65%) des Bisethers mit einer Reinheit von >99.90% (RP-HPLC).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H), 7.58 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H), 7.48 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H), 7.31 (br, d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2 H), 7.27 (br, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2 H), 6.74 (br, d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2 H), 6.25 (br, d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2 H), 2.77 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, t-Bu). Die 2,7-Stellung der Bromatome wurde durch NOE-Spektroskopie belegt

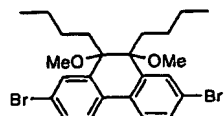
A 1.2.4 Herstellung von 9,10-Bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-bis-(boronsäureethylenglycolester) (EM4)

[0087] Zu einer Lösung bestehend aus 11.1 g B(OMe)_3 in 50 mL trockenem THF wurde ein Grignard Reagenz, hergestellt aus 23.6 g des oben genannten DHP-Dibromides (35.6 mmol) und 1.8 g Mg in 100 mL trockenem THF, bei -60 °C innerhalb von 4 h getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde das zähe RG mit 10 mL Eisessig und 50 mL Wasser verdünnt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit ges. NaCl -Lsg. gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene farblose Schaum wurde in 100 mL Toluol suspendiert und nach Zugabe von 4 mL Ethylenglycol (71.2 mmol) bis zur konstanten Wasserabgabe zum Sieden erhitzt. Anschließend destillierte man das Lösungsmittel ab und kristallisierte den verbliebenen Feststoff viermal aus Ethylacetat um. Man erhielt 17 g (74%) des Bisboronsäureesters als farblose Kristalle mit einer Reinheit von >99.90% (RP-HPLC).

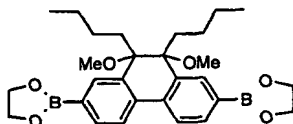
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H), 7.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H), 7.78 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H), 7.36 (br, d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2 H), 7.22 (br, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H), 6.72 (br, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H), 6.24 (br, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H), 4.33 (m, 8 H, Ethylen), 2.73 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, t-Bu).

Teil B: Herstellung von Polymeren enthaltend Dihydrophenanthreneinheiten

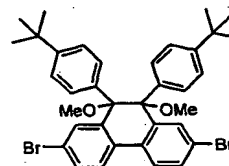
[0088] Die Strukturen der beschriebenen erfindungsgemäßen Monomere (EM) und weiterer Monomere für erfindungsgemäße Polymere und Vergleichspolymere (M) sind im folgenden abgebildet. Die Synthese dieser Verbindungen ist oben und in WO 03/020790 niedergelegt. 9,10-Dibromanthracen wurde käuflich erworben (Aldrich, 98%) und durch Umkristallisation aus Dioxan weiter aufgereinigt.



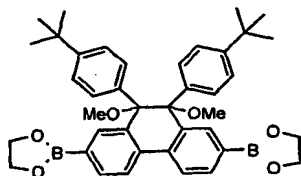
EM1



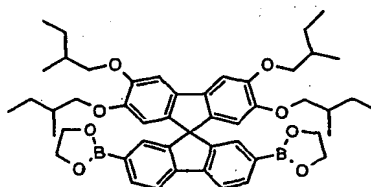
EM2



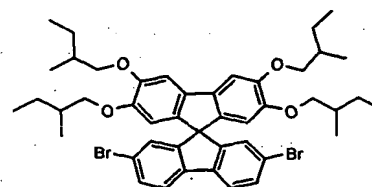
EM3



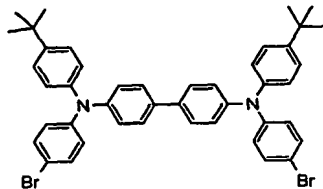
EM4



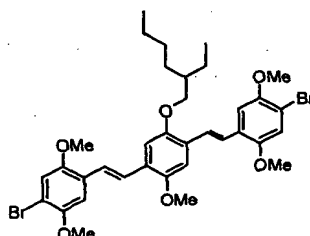
M1



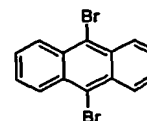
M2



M3



M4



M6

B 1: Herstellung von Polymer P3:

[0089] Copolymerisation von 50 mol% 9,10-Bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren-2,7-bis-(boronsäureethylenglycolester) (EM4), 20 mol% von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren (EM3), 10 mol% N,N'-Bis-(4-bromophenyl)-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-benzidin (M3) und 20% 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-bis-(4-brom-2,5-dimethoxystyryl)-benzol (M4): 1.2888 g (2.0 mmol) EM4, 0.5300 g (0.8 mmol) EM3, 0.3035 g (0.2 mmol) M3, 0.5748 g (0.8 mmol) M4, 2.0300 g (8.8 mmol) $K_3PO_4 \cdot H_2O$, 6 mL Toluol, 19 mL Dioxan und 12.5 mL Wasser wurden 30 min durch Durchleiten von Argon entgast. Anschließend wurden 3.65 mg (12 μ mol) Tris-o-tolylphosphin und 0.45 mg (2 μ mol) Palladiumacetat unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter Argonüberlagerung bei 87 °C Inerttemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 20 Minuten wurden noch weitere 15 mL Toluol auf Grund der hohen Viskosität zugegeben. Nach 30 Minuten wurden 12 mg 3,4-Bis(2-methylbutyloxy)benzolboronsäure zugesetzt. Nach weiteren 60 Minuten Erhitzen wurden 20 mg 3,4-Bis-(2-methylbutyloxy)-brombenzol zugesetzt und noch 60 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit 5%iger wäßriger Natriumdiethyldithiocarbamat Trihydrat Lösung 4 h bei 65 °C verrührt. Die organische Phase wurde dreimal mit H_2O gewaschen und durch Eintropfen in 200 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde in 120 mL Toluol gelöst, über Celite filtriert, mit 200 mL MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum bis zur Massenkonstanz getrocknet. Man erhielt 2.1 g (95%) des Polymers P3 als gelblichen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] 8.1-6.8 (m, 12.8 H, DHP, TAD arom.); 6.3 (br. s, 1.4 H, DHP); 4.1-3.6 (3 × m, 3.4 H, OCH₂, OCH₃); 3.0-2.5 (3 × m, 4.2 H, OCH₃ DHP); 1.9-0.7 (m, 17.4 Alkyl H, darunter bei 1.3 t-Butyl).
 GPC: THF; 1 mL/min, PLgel 10 µm mixed-B 2 × 300 × 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion:
 Mw = 207 000 g/mol, Mn = 58 000 g/mol.

B2: Herstellung von Polymer P4

[0090] Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (EM3) gemäß Yamamoto (nach noch nicht offengelegter Anmeldeschrift DE 10241814.4):

Herstellung der Katalysator-Lösung:

[0091] Mangan (0.11 g, 2 mmol) wurde mit in 5 mL DMF gelöstem NiBr₂ (200 mg, 0.9 mmol) bei Raumtemperatur gemischt. Die Liganden-Lösung, bestehend aus 150 mg (0.96 mmol) Bipyridin und 0.12 mL (1.0 mmol) COD gelöst in 15 mL Toluol wurde langsam zugegeben. Nach 5-10 Minuten wurde die Lösung tief violett. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt.

[0092] Mangan (350 mg, 6.4 mmol) und die Katalysator-Lösung (2 mL) wurden 10 Minuten bei 50 °C unter Argon gerührt. Die Mischung blieb stabil violett. Dann wurden das Monomer (1.06 g, 1.6 mmol) EM3 in 16 mL Toluol gelöst zugegeben; dabei färbte sich die Reaktionsmischung rot und wurde anschließend für fünf Tage bei 50 °C gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 mL Toluol verdünnt und über Celite filtriert. Die organische Phase wurde dreimal mit HCl (50 mL) und mit H₂O gewaschen und durch Eintropfen in 500 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde in 50 mL Toluol gelöst, mit 500 mL MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Polymer wurde 48 h in einem Gemisch aus THF/MeOH 1:1 Soxhletiert, in 50 mL Toluol gelöst und in 500 mL Methanol ein weiteres Mal umgefällt, abgesaugt und bis zur Massenkonstanz getrocknet. Man erhielt 0.6 g (75%) P7 als blaßgelben Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] 8.1-6.9 (m, 12 H); 6.7 (br s, 2 H); 2.9-2.5 (m, 6 H, OCH₃); 1.4-1.1 (m, 18 Alkyl H).
 GPC: THF; 1 mL/min, Plgel 10 µm Mixed-B 2 × 300 × 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion:
 Mw = 135 000 g/mol, Mn = 30 000 g/mol.

[0093] Auf die gleiche Weise wie in den oben beschriebenen Beispielen wurden weitere Comonomere, die in der Patentschrift WO 03/020790 aufgeführt sind, eingebaut und so weitere rot, grün und blau emittierende Polymere hergestellt. Ebenso wurden Vergleichspolymere (im folgenden mit V bezeichnet) synthetisiert, die statt Einheiten gemäß Formel (I) Spirobifluoren-Einheiten enthalten.

[0094] Alle diese Polymere wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Diese PLEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (von H.C. Stark, Goslar). Als Kathode wurde in allen Fällen Ba/Ag verwendet. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist bereits in DE 10249723.0 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

[0095] Die wichtigsten Device-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere (Farbe, Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer) sind in Tabelle I aufgeführt und sind den Vergleichspolymeren gegenübergestellt, die keine Einheiten gemäß Formel (I) enthalten.

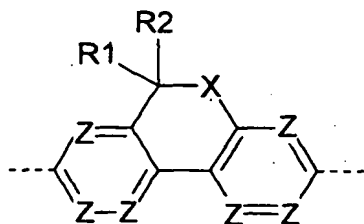
| Anteil der Monomere in der Polymerisation [%] | | | | | | GPC* | | Elektrolumineszenz | | | | | |
|---|-----|-----|----|----|----|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------|--|--|
| Erfindungsgemäße Polymere mit Dihydrophenanthreneinheiten | | | | | | | | | | | | | |
| Poly- mer Nr. | | | | | | | | | | | | | |
| | EM4 | EM3 | M3 | M5 | M4 | M _w (·1000 g/mol) | M _n (·1000 g/mol) | λ _{max} [nm] | Max. Eff. [Cd/A] | Spannung bei 100 Cd/m² [V] | CIE Koordinaten | Lebens- dauer bei 100 Cd/m² [h] | |
| P1 | 50 | 40 | 10 | | | 1476000 | 355000 | 461 | 4.40 | 4.0 | 0.16/0.15 | 1700 | |
| P2 | 50 | 30 | 10 | 10 | | 194000 | 67800 | 467 | 2.09 | 4.1 | 0.16/0.18 | 1900 | |
| P3 | 50 | 20 | 10 | | 20 | 360000 | 43000 | 522 | 12.0 | 3.3 | 0.30/0.57 | 15000 | |
| Vergleichspolymere mit Spirofluoreneinheiten wie in WO 03/020790 beschrieben | | | | | | | | | | | | | |
| | M1 | M2 | M3 | M5 | M4 | M _w (·1000 g/mol) | M _n (·1000 g/mol) | λ _{max} [nm] | Max. Eff. [Cd/A] | Spannung bei 100 Cd/m² [V] | CIE Koordinaten | Lebens- dauer bei 100 Cd/m² [h] | |
| V1 | 50 | 40 | 10 | | | 523000 | 132000 | 454 | 3.30 | 4.4 | 0.16/0.17 | 1250 | |
| V2 | 50 | 30 | 10 | 10 | | 306000 | 80500 | 457 | 2.99 | 4.4 | 0.16/0.19 | 1500 | |
| V3 | 50 | 20 | 10 | | 20 | 303000 | 64500 | 520 | 10.5 | 3.4 | 0.29/0.56 | 5000 | |

Tabelle 1: Eigenschaften von Poly(dihydrophenanthrenen und deren Vergleich mit Poly(spirofluorenen); alle Polymere wurden über eine Suzuki-Polymerisation hergestellt.

* GPC Messungen: THF; 1 mL/min, Pligel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht.

Patentansprüche

1. Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mindestens 1 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten,



FORMEL (I)

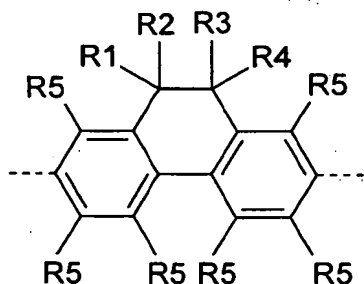
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4) oder N(R3);

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5) oder N;

R1, R2, R3, R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, mit der Maßgabe, daß nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig H beschreiben, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R6, O, S, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere N-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R1 bis R4 miteinander ein Ringsystem bilden können; mit der Maßgabe, daß nicht zwei Substituenten an einem C-Atom gleichzeitig einer Alkoxy- oder Aryloxyseitenkette entsprechen und nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig eine Methylgruppe beschreiben, oder Fluor, Chlor, Brom, Iod, CN, N(R6)₂, Si(R6)₃ oder B(R6)₂;

R5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40

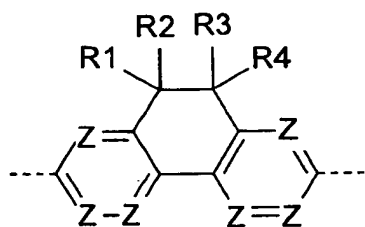


FORMEL (Ib)

C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können, oder F, CN, N(R6)₂ oder B(R6)₂;

R6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können; die gestrichelte Bindung bedeutet dabei die Verknüpfung im Polymer.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß X für C(R3)(R4) steht, wie in Formel (Ia) dargestellt:



FORMEL (Ia)

3. Polymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Z für C(R5) steht, wie in Formel (Ib) dargestellt:
4. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese noch zusätzlich Einheiten enthalten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen.
5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese noch zusätzlich Einheiten enthalten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen.
6. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, die Kombinationen von Einzeleinheiten gemäß den Ansprüchen 4 und 5 aufweisen.
7. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Elektrofluoreszenz Elektrophosphoreszenz erhalten werden kann.
8. Polymere gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Einheiten enthalten, welche den Übergang vom Singulett- zu Triplett-Zustand erleichtern.
9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen.
10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden.
11. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, aus den Strukturelementen der Triarylamin-derivate, Benzind-derivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O, S oder N-haltigen Heterocyc- len mit hochliegendem HOMO ausgewählt sind.
12. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Ein- heiten, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, aus den Strukturelementen der Pyridinderivate, Pyri- midinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chi- nolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate und weiterer O, S oder N-haltigen Heterocyclen mit nied- rigliegendem LUMO, ausgewählt sind.
13. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ein- heiten, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren, aus Verbindun- gen ausgewählt sind, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten.
14. Polymere gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schweratome aus den Elementen der 8. bis 10. Gruppe (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) ausgewählt sind.
15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die

Struktureinheiten, die den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, aus der Gruppe der Carbazole oder der überbrückten Carbazoldimere ausgewählt sind.

16. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen, ausgewählt sind aus aromatischen Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen und/oder Stilben- oder Bisstyrylarylenderivaten, die jeweils mit einem oder mehreren nicht aromatischen Resten R1 substituiert sein können.

17. Polymere gemäß Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, daß die beschriebenen Strukturelemente ausgewählt sind aus 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Stilben- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivaten.

18. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymergrundgerüst-Einheiten aus 4,5-Dihydropyrenderivaten, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivaten, Fluorenderivaten, Spirobifluorenderivaten, 5,7-Dihydrodibenzo-oxepinderivaten und/oder cis- oder trans-Indenofluoren ausgewählt sind.

19. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind.

20. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette vorhanden sind.

21. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß für die Symbole in Formel (I) gilt:

X ist bei jedem Auftreten C(R3)(R4);

Z ist bei jedem Auftreten C(R5);

R1, R3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O substituiert sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können;

R2, R4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen;

die anderen Symbole sind wie in Anspruch 1 definiert.

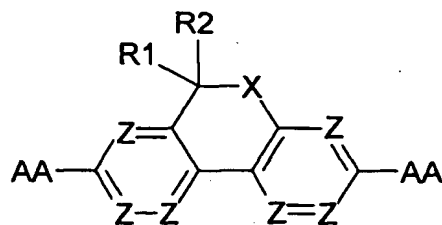
22. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) aus den Formeln (LXXIV) bis (CIV) ausgesucht sind.

23. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten.

24. Blends (Mischungen), enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 23.

25. Lösungen, enthaltend ein oder mehrere Polymere oder Blends gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 24 in einem oder mehreren Lösemitteln.

26. Monomere bifunktionelle Verbindungen gemäß Formel (CV),



FORMEL (CV)

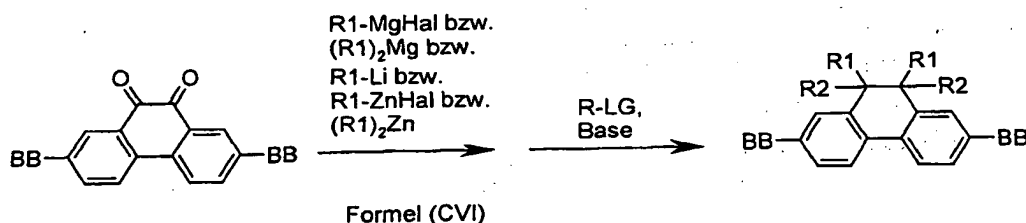
dadurch gekennzeichnet, daß die beiden funktionellen Gruppen AA, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C,C-Verknüpfungen copolymerisieren und die Symbole X, Z und R1 bis R6 dieselbe dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben.

27. Verbindungen gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass AA ausgesucht ist aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, $B(OH)_2$, $B(OR_5)_2$ und $Sn(R_5)_3$, wobei R5 dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 1 hat.

28. Verbindungen gemäß Anspruch 26 und/oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass die C,C-Verknüpfungen ausgewählt sind aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung.

29. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die monomeren Verbindungen gemäß Formel (CV) im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (LXXIX) bis (CIV) führen.

30. Verfahren gemäß Formel (CVI) zur Herstellung von symmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CV), in denen X für $C(R_1)(R_2)$ und Z für $C(R_5)$ steht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen:



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie für AA unter Anspruch 25 beschrieben;

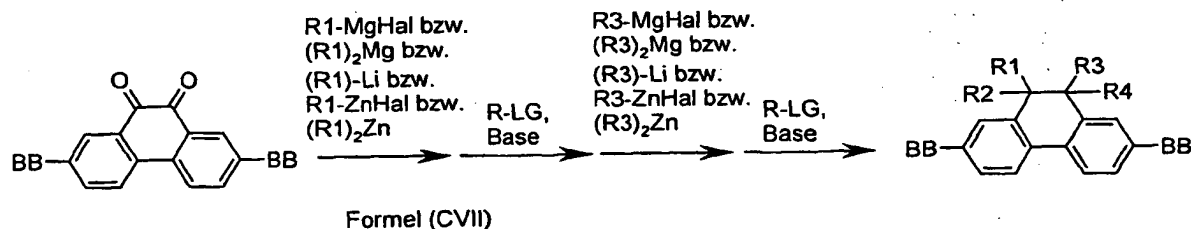
R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat;

R1 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;

R2 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;

Hal steht für F, Cl, Br, I.

31. Verfahren gemäß Formel (CVII) zur Herstellung von unsymmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CV), wobei X für $C(R_3)(R_4)$ und Z für $C(R_5)$ steht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen und Wiederholung dieser Reaktionsabfolge:



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie oben für AA beschrieben;

R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen, und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert;

R1, R3 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;

R2, R4 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;

Hal steht für F, Cl, Br, I.

32. Verfahren gemäß Anspruch 30 und/oder 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgangsgruppe LG Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat darstellt.

33. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass als Base ein Metallhydrid, ein Alkoholat oder ein Carbonat eingesetzt wird.

34. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass als metallorganische Verbindung ein Grignardreagenz verwendet wird.

35. Verwendung eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 als Elektrolumineszenzmaterial.

36. Polymere lichtemittierende Diode (PLED) mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 enthält.

37. Verwendung eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 in Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), in Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), in Organischen Solarzellen (O-SCs) oder in Organischen Laserdioden (O-Laser).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

THIS PAGE BLANK (USPTO)